

SCANNING PROBE MICROSCOPE

Patent Number: JP7027771
Publication date: 1995-01-31
Inventor(s): KONO MAKIKO; others: 02
Applicant(s): HITACHI LTD
Requested Patent: ☐ JP7027771
Application Number: JP19930170014 19930709
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N37/00; G01N23/225
EC Classification:
Equivalents:

*This material may be protected by
copyright law(Title 17 U.S. Code)*

Abstract

PURPOSE:To provide a scanning probe microscope which can simply identify a substance in a part to be analyzed on the surface of a sample at the spatial resolution of the SPM.

CONSTITUTION:A mass spectrometer 5 is installed in the rear of a probe 1, i.e., on the side opposite to a sample 2 by sandwiching the probe 1. A part desired to be analyzed on the sample 2 is ionized by a pulse voltage from the probe 1, and ions impinge on an introduction part 7 to a mass analysis means. All driving mechanisms are installed on the side of the sample 2 so that the impingement of charged particles on the mass spectrometer 5 is not disturbed. Pulses which are synchormized with the pulse voltage applied to the probe 1 are output from the detection system of the mass spectrometer 5. The time delay of the pulse voltage applied to the probe and of the pulses output from the detector is measured by a time measuring circuit 6.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-27771

(43)公開日 平成7年(1995)1月31日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 1 N 37/00
23/225

識別記号

B 8506-2 J
7172-2 J

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-170014

(22)出願日 平成5年(1993)7月9日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 河野 真貴子

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 細木 茂行

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 長谷川 剛

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

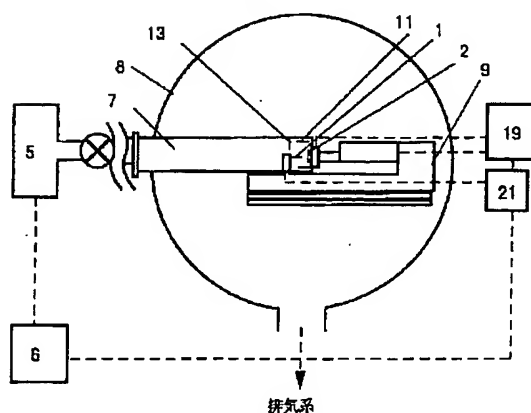
(54)【発明の名称】 走査型プローブ顕微鏡

(57)【要約】

【構成】探針1の後方、即ち、探針1を挟んで試料2と反対側に質量分析器5を設置する。探針からのパルス電圧によって試料の分析希望箇所がイオン化され、このイオンが質量分析手段への導入部7に入射する。質量分析器5への荷電粒子の入射を妨げないように、駆動機構3、4はすべて試料2側に設置してある。この質量分析器5の検出系からは、探針1に印加したパルス電圧と同期したパルスが出力される。この探針に印加したパルス電圧と検出器から出力されるパルスの時間遅れを時間計測回路6で計測する。

【効果】SPMの空間分解能をもって、試料表面の分析希望箇所の物質の同定を簡便に行うことができる。

図 2.



【特許請求の範囲】

【請求項1】試料と、質量分析手段との間に、前記試料を保持する試料ホルダと、前記試料に相対する位置にある探針と、前記試料と前記探針の微小な位置決めをする三軸微動機構と粗動機構を備え、前記試料と前記探針の間の距離を一定に保つためのプローブの測定系と制御系及び、前記試料と平行な面内に前記探針を走査させる制御系とを備える走査型プローブ顕微鏡を有することを特徴とする微小部分分析装置。

【請求項2】試料を保持する試料ホルダと、前記試料に相対する位置にある探針と、前記試料と前記探針の微小な位置決めをする三軸微動機構と粗動機構を備え、前記試料と探針の間の距離を一定に保つためのプローブの測定系と制御系及び、探針を試料と平行な面内に走査させる制御系とを備える走査型プローブ顕微鏡を有し、前記探針の後方に質量分析手段を有することを特徴とする微小部分分析装置。

【請求項3】試料を保持する試料ホルダと、前記試料に相対する位置にある探針と、前記試料と前記探針の微小な位置決めをする三軸微動機構と粗動機構を備え、前記試料と前記探針の間の距離を一定に保つためのプローブの測定系と制御系及び、前記探針を前記試料と平行な面内に走査させる制御系とを備える走査型プローブ顕微鏡を有し、前記探針の後方に質量分析手段を有し、かつ、前記探針と質量分析手段との間に荷電粒子導入部、或いは荷電粒子トラップを有することを特徴とする微小部分分析装置。

【請求項4】質量分析手段と、試料を保持する試料ホルダと、前記試料に相対する位置にある探針と、前記試料と前記探針の微小な位置決めをする三軸微動機構と粗動機構を備え、前記試料と前記探針の間の距離を一定に保つためのプローブの測定系と制御系、及び、前記探針を前記試料と平行な面内に走査させる制御系とを備える走査型プローブ顕微鏡を有し、前記探針の周囲に荷電粒子トラップ部を有することを特徴とする微小部分分析装置。

【請求項5】請求項1、2、3または4において、前記探針にパルス電圧を印加する手段を備えた微小部分分析装置。

【請求項6】請求項1、2、3または4において、前記試料の表面分析部に、レーザなどの電磁波、イオンビームなどの荷電粒子線、あるいは分子線などの中性粒子線を照射する手段を併せもつ微小部分分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体あるいは有機物、生物物質等を観察、または微小な構造物を製作するための走査型プローブ顕微鏡(以下SPM: Scanning Probe Microscopeと略す)に関する。

【0002】

【従来の技術】SPMはトンネル電流、原子間力、磁気、

力、光(エバネッセントウエイブ)、超音波等をプローブとして試料の表面を観察したり、微小な構造物を操作したり、あるいは構築したりすることができる顕微鏡である。SPMの一群では、原子のレベルで観察や操作を行うことができるが、その原子の種類の同定はできない。

【0003】ところで、針状にした試料の原子の種類の同定をするために、特開平1-287404号公報のように電界イオン顕微鏡(FIM)やアトムプローブ電界イオン顕微鏡(FI-AP)とSTM/STS(STM: Scanning Tunneling Microscope, STS: Scanning Tunneling Spectroscopy)と結合している例がある。また、実開平3-102754号公報のように円筒鏡型分析器(CMA)内にSTMを設置し、トンネル電子のエネルギーを分析するという例もある。

【0004】一方、元素の同定等に用いられる現行の分析手段は、二次イオン質量分析法(SIMS)、光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)等が存在するが、空間分解能としては、サブミクロン程度である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、現在用いられている走査型プローブ顕微鏡では、試料表面の原子の種類を一義的には同定はできない。これは、プローブとしてトンネル電流、原子間力、磁気力、光(エバネッセントウエイブ)、超音波等を用いても、どの場合も同様に不可能である。また、電界イオン顕微鏡(FIM)やアトムプローブ電界イオン顕微鏡(FI-AP)とSTM/STS(STM: Scanning Tunneling Microscope, STS: Scanning Tunneling Spectroscopy)と結合している例では、試料を針状にしてSTMの探針として用いるので、試料表面ではなく、探針の分析をすることとなる。

【0006】一方、現状の他の分析手段であるところの二次イオン質量分析法(SIMS)、光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)などは、それら装置の分析感度を維持して分析するには、空間分解能が低い(1~0.1 μ (ミクロン))という問題点がある。この空間分解能では、線幅0.5~0.2 μ の16M~256MDRAMプロセスで問題となる、0.05~0.03 μ の異物の分析は不可能である。

【0007】本発明の目的は、簡便に高い空間分解能で試料表面の任意の個所の同定を行うことのできる装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の装置は、試料表面の微小部の分析を行うために、まず、超高真空中に設置された、試料を保持する試料ホルダと前記試料に相対する位置にある探針と、前記試料と前記探針の微小な位置決めをする三軸微動駆動機構と粗動機構からなるSP

3

Mユニットで試料表面の分析したい物質をイオン化し、次に、このイオンを質量分離系で分離したものを荷電粒子検出系で検出するものである。ただし、質量分析手段（質量分離系と荷電粒子検出系の双方を含む）とSPMユニットの配置、及び前記SPMユニット、質量分離系、荷電粒子検出系以外の部分については、バリエーションが存在する。

【0009】第一の装置の配置は、前記SPMユニットの探針の後方に質量分析手段を設置する場合である。その特徴は、探針の位置は固定し、試料ホルダの側に駆動機構を備える。また、探針及び探針ホルダは可能な限り小さくする。この時、試料の電位は検出する荷電粒子と同じ極性にしておく。また、より効率良く荷電粒子を捕集するために、荷電粒子の導入部を設ける。この導入部は、一端が質量分離系につながり、反対側の端部は開口部となった、探針、試料面より低電位の管状のものである。前記開口部は、探針、試料面を覆うように設置され、質量分離系へと続く。換言すると、管状の荷電粒子導入部の一端は質量分離系につながり、反対側の端部は開口部となり、その中にSPMユニットの一部を設置してある。ただし、配置は、試料、探針、荷電粒子導入部、質量分離系の順番である。あるいは、前記導入部は場合によっては、開口部よりやや奥に荷電粒子加速用の電極を設けたり、電場、または磁場、或いは双方からなる荷電粒子のトラップとなっても良い。

【0010】荷電粒子導入部の、SPMユニットと反対の方向には、質量分離系が設置される。この質量分離系は、磁場偏向型、二重収束型、四重極型、飛行時間型(TOF)などが考えられる。また、前記質量分離系の先には検出系が設けられるが、この検出系は、チャンネルトロン、チャンネルプレート、写真乾板等を使用する。

【0011】一方、第二の配置としてSPMユニットの探針の後方以外に質量分析手段を設置する場合は、前記荷電粒子の導入部のかわりに、必ず荷電粒子のトラップを設ける。即ち、試料を保持する試料ホルダと前記試料に相対する位置にある探針と、前記試料と前記探針の微小な位置決めをする三軸微動駆動機構と粗動機構からなるSPMユニットを荷電粒子のトラップの中に設置する。このトラップは、試料面を一つの端面として必要最小限の範囲で小さく作ることが望ましい。また、前記トラップは電場、または磁場、或いは双方を使用して、荷電粒子をトラップする。

【0012】トラップの先には質量分離系を設けるが、その時の質量分離系は、磁場偏向型、二重収束型、四重極型、飛行時間型(TOF)などが考えられる。また、これらの質量分離系を使用する場合は、前記トラップと質量分離系の間に荷電粒子加速用の電極(グリッド)を設けるか、あるいはトラップの、質量分離系と反対の端面に荷電粒子加速用バックリング電極を設ける。次に、前記質量分離系の先に設ける検出系は、チャンネルトロ

4

ン、チャンネルプレート、写真乾板等を使用する。

【0013】もう一つの場合として、荷電粒子トラップに検出系もあわせて設置することができる。この場合は、トラップに磁場と、トラップ以外の電場(加速電場と言われる)を加え、フーリエ変換質量分析法(FT-MS)を行うこととなり、後述する質量分離系、荷電粒子検出系は不要となる。

【0014】また、以上のすべての手順で述べた、パルス電圧印加によって試料上の分析したい個所の物質をイオン化する過程を、レーザなどの電磁波、イオンビームなどの荷電粒子線、分子線などの中性粒子線を照射することで、アシストするための手段を備えた構成もある。

【0015】

【作用】まず、探針の後方に質量分析手段を設置する場合は、探針の位置は固定し、試料ホルダの側に駆動機構を備える。また、探針及び探針ホルダは可能な限り小さくする。以上によって、ユニットで発生した荷電粒子のロスを最低限に押さえる。この時、試料の電位は検出する荷電粒子と同じ極性にしておく。

【0016】また、より効率良く荷電粒子を捕集するために、荷電粒子の導入部を設ける。この導入部は、必要最小限に小さく、かつ探針と試料面を覆うように設置することで、やはり、ユニットで発生した荷電粒子のロスを最低限に押さえ、質量分離系へと続く。また、導入部は通常試料面、探針よりも低い電位になっており、荷電粒子が導入されやすくなっている。

【0017】実際の手順としては、まず、通常のSPMと同様に探針を試料表面に接近させ、試料表面の像を得る。次に、観察視野の中に同定したい個所を決定し、その座標に探針を移動させる。そこで、同定したい個所の大きさ等によって、適当な ΔZ だけZ軸微動機構を動かして探針を移動させ、探針と試料の間にパルス電圧を印加する。このパルス電圧印加によって、試料上の分析したい個所の物質がイオン化される。この時飛び出す荷電粒子の方向は一定せず、しかも荷電粒子の数が少ないという問題点を、本発明の構成が、効率良く荷電粒子を閉じ込め、運動の方向をある程度コントロールすることによって解決している。

【0018】ここで、パルス電圧に同調させてトラップの電場、磁場を発生させるのも良いし、また、このパルスは質量分離系として後述する飛行時間型(TOF)を用いる場合のトリガともなる。このようにして発生した荷電粒子は、導入部を経て質量分離系に到達し、その質量に応じて分離される。次に、検出系に到達するが、ここで、質量分離された試料上の物質の荷電粒子が検出され、分析希望の物質の同定が可能となる。

【0019】一方、探針の後方以外に質量分析手段を設置する場合は、必ず荷電粒子のトラップを設ける。即ち、SPMのユニットを荷電粒子のトラップの中に設置する。実際の手順は、トラップ内で、通常のSPMと同

5

様に、探針を試料表面に接近させ、試料表面の像を得る。次に、観察視野の中に同定したい個所を決定し、その座標に探針を移動させる。そこで、同定したい個所の大きさ等によって、適当な ΔZ だけZ軸微動機構を動かし探針を移動させ、パルス電圧を印加する。パルス電圧印加によって、試料上の分析したい個所の物質がイオン化される。この時、飛び出す荷電粒子の方向が一定でないことと、しかも荷電粒子の数が少ないために、効率良く荷電粒子を閉じ込め、運動の方向をある程度コントロールすることが必要であるため、荷電粒子のトラップを設けている。従って、本トラップは必要最小限に小さいものとする 것도重要である。このパルス電圧に同調させてトラップの静電場、静磁場を発生させると、試料や探針に対する電場、磁場の影響を最小限に押さえることができる。

【0020】トラップ内の荷電粒子を引き出すには、バックリング電極、または加速用電極を、常に作用させるか、或いはパルス的に作用させるかの双方があり、特に後者の場合は、このパルスが質量分離系として後述する飛行時間型(TOF)を用いる場合のトリガとなる。また、ポンピングによって(パルス電圧を間歇的に繰り返し印加する)、トラップ内に荷電粒子を多く発生させたのちに、トラップのバックリング電極か、加速用電極にパルス電圧を印加しても良い。この場合はバックリング電極、加速用電極に印加したパルス電圧が、質量分離系として後述する飛行時間型(TOF)を用いる場合のトリガとなる。このようにして発生した荷電粒子は、導入部を経て質量分離系に到達し、その質量に応じて分離される。次に、検出系に到達するが、ここで、質量分離された試料上の物質の荷電粒子が検出され、分析希望の物質の同定が可能となる。

【0021】また、トラップは静電場、または静磁場、或いは双方を使用するが、ここに検出系もあわせて設置することができる。トラップ内に検出系を設けた場合は、フーリエ変換質量分析法(FT-MS)を行うこととなり、先に述べた加速電極、質量分離系、荷電粒子検出器は不要となり、簡単な構造となる。また、ポンピングによってトラップ内に荷電粒子を多く発生させたのちに、トラップの加速電極に電圧を印加すると、実質的に検出感度が向上する。

【0022】また、以上のすべての手順で述べた、パルス電圧印加によって試料上の分析したい個所の物質をイオン化する過程を、電磁波、荷電粒子線、中性粒子線を照射することで、アシストすることによって、探針に印加するパルス電圧を低く押さえ、制御性を高くすることができる。

【0023】以上によって、試料上の分析希望個所の物質の同定が高い空間分解能で可能となった。

【0024】

【実施例】

6

(実施例1) 図1、図2、図3に実施例1を示す。図1はフローチャート、図2はシステム全体の説明図、図3はSPMユニット付近の説明図である。本実施例は、探針1の後方、即ち探針1を挟んで試料2と反対側に質量分析器5がある例である。探針1はタングステン製であるが、質量分析器5への荷電粒子の入射を妨げないように、駆動機構3、4はすべて試料2側に設置してある。

【0025】まず、探針1にバイアス電圧2Vを印加しながら、粗動機構4で試料2を探針1から約1nm程度まで接近させる。次に、微動機構3をXY平面に走査し、試料の表面の凹凸像を得る。試料表面上のある部分の組成を分析するために、探針1を希望の位置まで、また、場合によってはZ軸方向をある距離だけ移動させ、電圧を印加する。ただし、分析したい個所の大きさによって、適切な距離をZ軸方向に移動させ、適切な電圧のパルス電圧(ms~ps)を印加する必要がある。これによって分析希望個所がイオン化され、このイオンが質量分析器5への導入部7に入射する。導入部7は探針1、試料表面2を覆うように設置され、しかも、試料面2や探針1より低い電位に設定されている。また、必要最小限の断面積になっている。従って、発生した荷電粒子が効率良く質量分析器へと導かれる。質量分析器5の検出器からは、探針1に印加したパルス電圧と同期したパルスが出力される。この探針に印加したパルス電圧と検出器から出力されるパルスの時間遅れを時間計測回路6で測定する。この飛行時間差は、荷電粒子の質量と相関があるので、これによって荷電粒子の、つまり試料表面の希望個所の物質の同定を行うことができる。

【0026】(実施例2) 図4、図5に実施例2を示す。図4はシステム全体のブロック図、図5は荷電粒子のトラップの説明図である。本実施例は、図4に示すように、探針1の後方以外に質量分析器5がある例で、そのために、探針1と試料2の間に荷電粒子のトラップ10(図5)が設置されている。本実施例では探針1側に微動機構3が、試料2側に粗動機構4が設置されている。この場合、トラップの高さは探針1の長さより低く、トラップ全体の大きさは可能な限り小さくなっており、トラップ10にはトラップ電極11、バックリング電極12、荷電粒子の引出し部13がある。

【0027】まず、探針1にバイアス電圧数Vを印加しながら、粗動機構4で試料2を探針1から約1nm程度まで接近させる。次に、微動機構3をXY平面に走査し、試料の表面の凹凸像を得る。試料表面上のある部分の組成を分析するために、探針1をその位置まで、また、場合によってはZ軸方向をある距離だけ移動させ、電圧を印加する。ただし、分析したい個所の大きさによって、適切な距離をZ軸方向に移動させ、適切な電圧のパルス電圧を印加する必要がある。

【0028】この時のパルスの印加方法は、1回だけでなく、複数回の印加(ポンピング)も良い。これによ

7

て分析希望個所がイオン化され、このイオンがトラップ10内に収束する。ここに、バックリング電極12からパルス電圧を印加して、質量分析器5（本実施例では飛行時間型）の方へ荷電粒子を送り出す。

【0029】質量分析器5の検出器からは、バックリング電極12に印加したパルス電圧と同期したパルスが出力される。このバックリング電極12に印加したパルス電圧と検出器から出力されるパルスの時間遅れを時間計測回路6で測定する。この飛行時間差は、荷電粒子の質量と相関があるので、これによって荷電粒子の、つまり試料表面の物質の同定を行うことができる。

【0030】（実施例3）図6に実施例3を示す。本実施例は探針1の後方以外に質量分析器5がある例で、しかも、探針1と試料2の間に設置された荷電粒子のトラップ10が質量分析器を兼ねている。本実施例では探針1側に微動機構3が、試料2側に粗動機構4が設置されている。この場合、トラップ10の高さは探針1の長さより低く、トラップ全体の大きさは可能な限り小さくなっている。また、トラップ10は、磁場14、トラップ電極11、加速電極15、検出電極16で構成されている。

【0031】まず、探針1にバイアス電圧数Vを印加しながら、粗動機構4で試料2を探針1から約1nm程度まで接近させる。次に、微動機構3をXY平面に走査し、試料2の表面の凹凸像を得る。試料2表面上のある部分の組成を分析するために、探針1を希望の位置まで、また、場合によってはz軸方向にある距離だけ移動させ、電圧を印加する。ただし、分析したい個所の大きさによって、適切な距離をz軸方向に移動させ、適切な電圧のパルス電圧を印加する必要がある。この時のパル

8

スの印加方法は、1回だけでなく、複数回印加（ポンピング）しても良い。これによって分析希望個所がイオン化され、このイオンがトラップ内に飛び出したところで、磁場に平行な一対の加速電極15にサイクロトロン共鳴周波数の交流電圧を一定時間かけイオンを強制的に加速する。

【0032】加速されて、回転半径の大きくなったイオンを磁場に平行なもう一対の検出電極15、検出回路17によって検出する。この検出回路17からの信号は、コンピュータ18に転送され、離散フーリエ変換によって周波数スペクトルとなり、そのまま質量スペクトルとなる。これによって荷電粒子の、つまり試料表面の物質の同定を行う。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、SPMの空間分解能をもって、試料表面の分析希望個所の物質の同定を簡便に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例一のフローチャート。

【図2】本発明の実施例一の説明図。

【図3】本発明の実施例一の試料付近の説明図。

【図4】本発明の実施例二のブロック図。

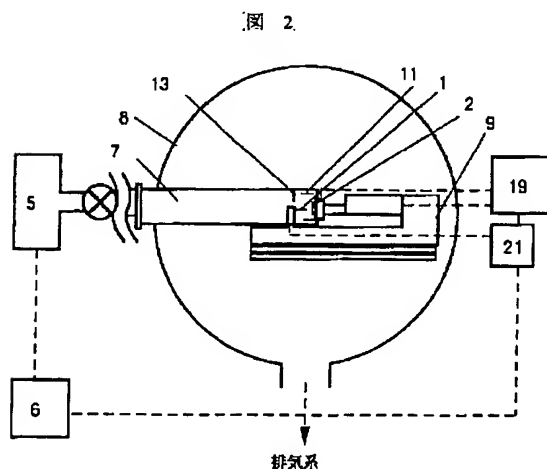
【図5】本発明の実施例二の荷電粒子トラップの斜視図。

【図6】本発明の実施例三のブロック図。

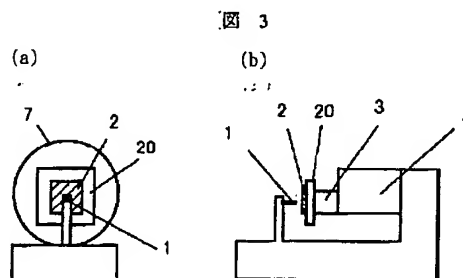
【符号の説明】

1…探針、2…試料、5…質量分析手段、6…時間計測回路、7…荷電粒子導入部、8…真空容器、9…SPMユニット、11…トラップ電極、13…荷電粒子引出し部、19…SPM制御系、21…パルス電圧発生器。

【図2】



【図3】



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07027771
PUBLICATION DATE : 31-01-95

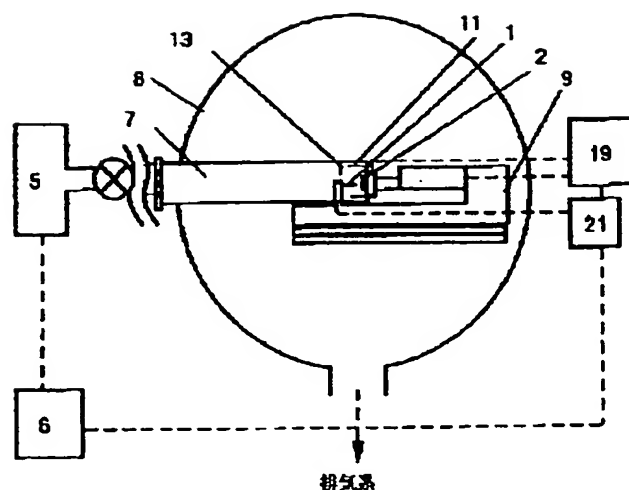
APPLICATION DATE : 09-07-93
APPLICATION NUMBER : 05170014

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : HASEGAWA TAKESHI;

INT.CL. : G01N 37/00 G01N 23/225

TITLE : SCANNING PROBE MICROSCOPE



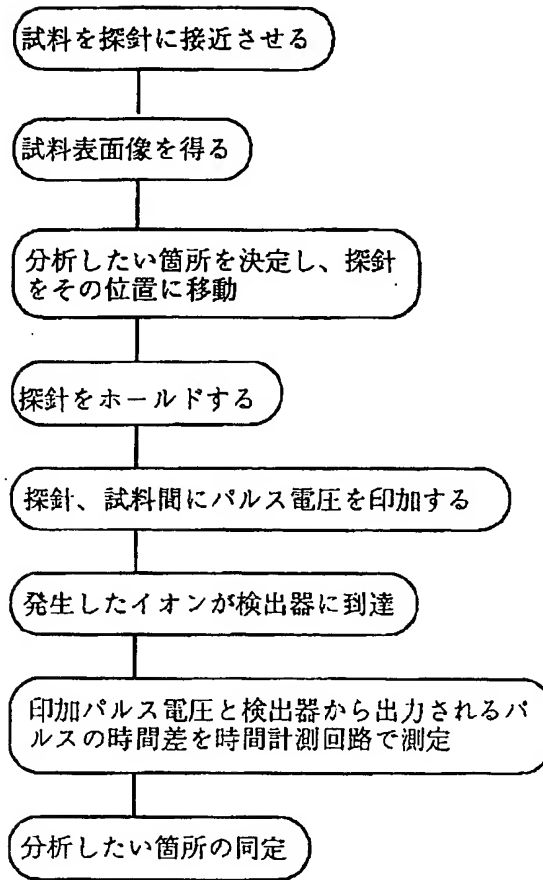
ABSTRACT : PURPOSE: To provide a scanning probe microscope which can simply identify a substance in a part to be analyzed on the surface of a sample at the spatial resolution of the SPM.

CONSTITUTION: A mass spectrometer 5 is installed in the rear of a probe 1, i.e., on the side opposite to a sample 2 by sandwiching the probe 1. A part desired to be analyzed on the sample 2 is ionized by a pulse voltage from the probe 1, and ions impinge on an introduction part 7 to a mass analysis means. All driving mechanisms are installed on the side of the sample 2 so that the impingement of charged particles on the mass spectrometer 5 is not disturbed. Pulses which are synchronizied with the pulse voltage applied to the probe 1 are output from the detection system of the mass spectrometer 5. The time delay of the pulse voltage applied to the probe and of the pulses output from the detector is measured by a time measuring circuit 6.

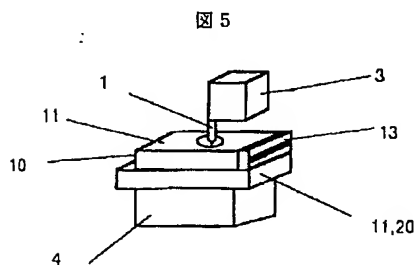
COPYRIGHT: (C)1995,JPO

【図 1】

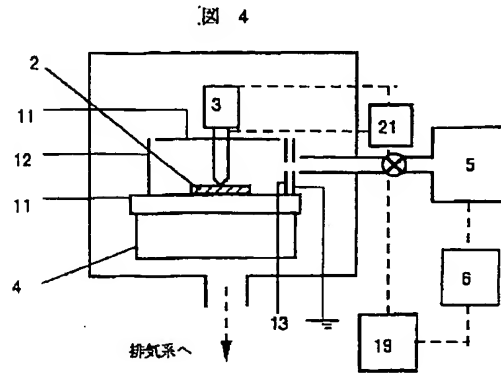
图 1



【図5】



【図4】



【图6】

